

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-226762
(43)Date of publication of application : 21.08.2001

(51)Int.Cl. C23C 14/08
H01J 9/02
H01J 11/02

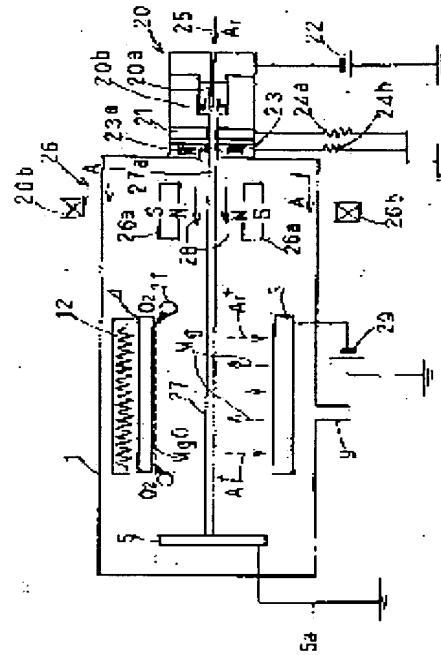
(21)Application number : 2000-032027
(22)Date of filing : 09.02.2000

(71)Applicant : ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD
(72)Inventor : KAWAGUCHI NORIHITO
MASAKI MIYUKI

(54) METHOD OF MANUFACTURING FOR MAGNESIUM OXIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To deposit a high-quality magnesium oxide film on a PDP(plasma- display panel) substrate using a plasma electron current. **SOLUTION:** A plasma electron current from a plasma gun is broadened into sheet-like state by a magnetic field and formed into sheet plasma. A magnesium target and a substrate on which a dielectric layer is previously deposited are disposed in parallel in a manner to be opposed to each other with the above sheet plasma in between. Then a sputtering voltage is applied to the target and inert gas ions in the plasma are allowed to collide with the target to generate magnesium vapor, and this magnesium vapor is allowed to react with an oxygen gas supplied from a manifold provided to the vicinity of the substrate, by which a magnesium oxide film is deposited on the substrate on which the dielectric layer is previously deposited. This method of manufacturing for the magnesium oxide layer has: a first step where the temperature of the substrate is set at ordinary temperature and a buffer layer is deposited on the dielectric layer at low deposition rate; and a second step where the substrate is heated and a protective film layer is deposited on the buffer layer at high deposition rate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226762

(P2001-226762A)

(13) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl.
C 23 C 14/08
H 01 J 9/02
11/02

説明記号

F 1
C 23 C 14/08
H 01 J 9/02
11/02

コード (参考)
J 4K039
F 5C037
B 5C040

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特開2000-32027 (P2000-32027)

(22) 出願日 平成12年2月9日 (2000.2.9)

(71) 出願人 000000088
石川島播磨重工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(72) 発明者 河口 紀仁
東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島
播磨重工業株式会社東京エンジニアリング
センター内
(72) 発明者 田木みゆき
東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島
播磨重工業株式会社東京エンジニアリング
センター内
(74) 代理人 100091065
弁理士 島村 芳明

最適頁に転く

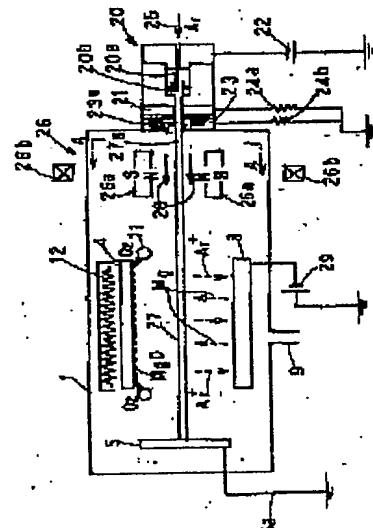
(54) 【発明の名称】 酸化マグネシウム膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プラズマ電子流によりPDP基板上に良質な酸化マグネシウム膜を形成する。

【解決手段】 プラズマ鋸からのプラズマ電子流を磁場によりシート状に拡げて、シートプラズマとし、該シートプラズマを挟んでマグネシウム製のターゲットと誘電体層を成膜した基板とを平行に対向配置し、ターゲットにスパッタリング電圧を印加して、プラズマ中の不活性ガスイオンをターゲットに衝突させてマグネシウム蒸気を発生させ、該マグネシウム蒸気と基板付近に設けたマニホールド管から供給された酸素ガストを反応させて誘

電体層を成膜した基板上に酸化マグネシウム膜を形成する酸化マグネシウム膜の製造方法であって、基板温度を常温としない成膜速度で誘電体層上にバッファ層を形成する第一工程と、基板を加熱し高い成膜速度でバッファ層上に保護膜層を形成する第二工程とを有するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プラズマ鏡からのプラズマ電子流を磁場によりシート状に拡げてシートプラズマとし、該シートプラズマを挟んでマグネシウム製のターゲットと誘電体層を成膜した基板とを平行に対向配置し、ターゲットにスパッタリング電圧を印加してプラズマ中の不活性ガスイオンをターゲットに衝突させてマグネシウム蒸気を発生させ、該マグネシウム蒸気と基板付近に設けたマニホールド管から供給された酸素ガスとを反応させて誘電体層を成膜した基板上に酸化マグネシウム膜を形成する酸化マグネシウム膜の製造方法であって、基板温度を常温とし低い成膜速度で誘電体層上にバッファ層を形成する第1工程と、基板を加熱し高い成膜速度でバッファ層上に保護膜層を形成する第2工程とを有することを持つとする酸化マグネシウム膜の製造方法。

【請求項 2】 第1工程の成膜速度は0.8~1.6nm/sであり、第2工程の成膜速度は3~7nm/sである請求項1記載の酸化マグネシウム膜の製造方法。

【請求項 3】 バッファ層の厚さは1.0~10.0nmである請求項1または請求項2記載の酸化マグネシウム膜の製造方法。

【請求項 4】 第2工程における基板の加熱温度は100~200°Cである請求項1ないし請求項3記載の酸化マグネシウム膜の製造方法。

【請求項 5】 バッファ層を形成する第1工程においてターゲットはマグネシウム板に代えてチタンまたはアルミニウム板とした請求項1ないし請求項4記載の酸化マグネシウム膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は酸化マグネシウム膜の製造方法、特に、プラズマディスプレイの保護膜として有用な、均一性に優れた酸化マグネシウムの薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、交流駆動型プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」という）は薄型化で、大画面化にも適していることからブラウン管（CRT）に代わる次世代ディスプレイとして注目されている。

【0003】 PDPの発光原理は、マトリックス状に形成された電極間で放電を生じさせ、密閉された希ガスをプラズマ化し、そのプラズマから発生した紫外線を蛍光体に照射して可視光を発生させることがあるが、誘電体や電極膜がスパッタリングされやすいことから、希ガスが封入された部分の表面に、スパッターランドの小さい透明な誘電体薄膜を保護膜として形成する必要があるとされている。

【0004】 そのような保護膜には、二次電子放出係数が高いことが求められており、そのため一般に、酸化マグネシウム膜（MgO膜）が使用されている。MgO膜

は従来、図6に示すように酸化マグネシウム結晶を電子ビームにより加熱して蒸発させる真空蒸着装置を用いて形成される。

【0005】 この蒸着装置は真空槽111を有しており、真空槽111内にはるっぽ121が設けられている。るっぽ121上には蒸発源のMgO結晶101が配置され、このMgO結晶101に電子ビーム128を照射し、加熱して（Mg+O）蒸気119を発生させ、MgO結晶101に向けて配置された基板112の表面上に、その（Mg+O）蒸気119を付着させ、該基板112表面上にMgO膜を形成する。

【0006】 MgO膜の製造方法としてマグネットロン型反応性スパッタリング装置を用いることも考えられる。図7はマグネットロン型の反応性スパッタ装置であり、チャンバ71中において、マグネット72に接続してMg製のターゲット73が配置され、該ターゲット73に対向して、基板74が配置されている。そして導通気ガスとしてアルゴンと酸素を供給するとともに、ターゲット73と基板74との間に、高周波電源76（RF）または直流電源75aを接続すると、マグネットロン放電によつて、ターゲット73の表面から飛び出したターゲットのMg原子が、酸素分子と反応してMgOが基板74に被着し成膜が行われる。75は対向電極であり、75aはアース線である。このようにチャンバ71内にアルゴンなどの不活性ガスと、反応性ガスとしての酸素を供給してチャンバ71内を1~10-2Pa程度の真空に保ち、ターゲット73と対向電極75との間が300~1000V程度の電位差になるよう高周波電源76またはターゲット73が負になる直流電源75a（一点鎖線で示す）を接続すると、ターゲット73から飛び出した電子がターゲット73付近でマグネット72により発生する100ガウス程度の磁場により閉じ込められ、高い密度のプラズマを形成し、アルゴンイオンAr⁺がターゲット73表面を叩いてターゲット73から原子Mgを飛び出させる。ターゲット73からのMg原子は酸素分子O₂と反応して酸化物MgOとなり基板74に被着する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 以上述べた従来技術について、たとえば、図6を用いて説明した蒸着装置は、るっぽ121中のMgOが絶縁物であるためチャージアップして放電特性が不安定になったり電流密度を増すと強いチャージアップによりスラッシュが発生したりする問題がある。

【0008】 また、図7のマグネットロン型のスパッタ装置では、スパッタ量を増して成膜速度を大きくするため、電源76, 75aの電圧を高くすると基板74に衝突するO⁻などの粒子のエネルギーが大きくなりすぎて、基板74表面またはすでに成膜したMgO膜の表面がダメージを受けて、MgO膜の膜質が劣化してしまうので電源76, 75aの電圧をあまり大きくはできません。した

がって、成膜速度もあまり大きくすることはできない。実験によれば2, 3 nm/sの成膜速度が最高であった。

【0009】本願発明者等は従来技術のかかる問題点に鑑み、膜厚分布の均一性に優れ、かつ、成膜速度を向上させることができる酸化マグネシウム膜の製造方法としてプラズマ鏡から発生したプラズマ電子流による反応性スパッタ法による酸化マグネシウム膜の製造方法について研究を行った。

【0010】図1および図2は、この研究の酸化マグネシウム膜の製造方法を実施するための反応性スパッタ装置の図であり、図1は断面図、図2は図1のA-A矢視図である。図1および図2において、20はプラズマ鏡である。プラズマ鏡20は熱容量の小さい補助陰極20aと、LeB6からなる主陰極20bとを有している。補助陰極20aを集中的に初期放電で加熱して初期陰極として動作させ、それにより間接的に主陰極20bを加熱し、最終的にLeB6の主陰極20bによるアーケ放電へと移行させる。補助陰極20aが寿命に影響する2500℃以上の高温になる前に主陰極20bが1500~1800℃に加熱され大電子流放出が可能になるので補助陰極20aからの放電を中止する。したがって、補助陰極20a、主陰極20bの寿命が長い。補助陰極20aはタンクステンコイルでもよいが、タンタルTaからなるパイプ状のものが好ましい。22は陰極に負の電位を印加する直流電源であり、+側はアースしてある。21は第1中間電極、23はコイル22を内蔵した第2中間電極である。24a、24bはこれら中間電極21、23の電位を調節する抵抗である。25はプラズマ鏡20に供給されるアルゴンなどの不活性ガスである。プラズマ鏡20から円筒状のプラズマ電子流27aが流出す。

【0011】26はプラズマ電子流27aをシート状に変形してシートプラズマ27にする磁場を発生する磁場発生装置である。磁場発生装置26はプラズマ電子流27aを挟んで、かつ、同極面を対向させて（N極とN極またはS極とS極）平行に配置した1対の永久磁石板26aと、それを囲繞して配置した大径の空芯コイル26bとからなり、磁力線28を発生させるものである。かかる磁場により円筒状のプラズマ電子流27aをシートプラズマ27に変形する。シートプラズマ27は厚さが10mm程度で、幅は1m以上まで拡げることができる。

【0012】3はMe製のターゲットである。29はターゲット3がシートプラズマ27に対して負になるようにターゲット3にスパッタリング電圧を印加するスパッタリング直流電源である。スパッタリング電圧は100~1000Vである。スパッタリング電圧によりシートプラズマ27中のアルゴンイオンAr+がターゲット3に衝突し、ターゲット3のMe原子が叩き出され、叩き

出されたMe原子は酸素供給マニホールド11から供給された酸素分子と反応して酸化物となり基板4上に酸化物に被膜を形成する。

【0013】1は0, 0.1~0, 1Pa程度の真空に保たれた真空チャンバであり、9は排気管で図示しない真空ポンプに接続されている。5は対向電極、5aはアース線である、12は基板4加热用のヒーターである。

【0014】図3および図4は磁場発生装置26の他の形態を示す図であり、図3は斜視図、図4は図3のB-B矢視図である。これらの図に示すように、この磁場発生装置31は梯子状に組んだ1対の電線30を平行に配置し、その間をプラズマ電子流27が通るようにしたものである。30aはプラス側の結線であり、30bはマイナス側の結線で、1対の梯子状の電線30内を互いに反対方向に電流が流れるように接続してある。このような磁場発生装置31により、円筒状のプラズマ電子流27aは変形してシートプラズマ27になる。

【0015】PDPは、図5に示すような構造でありパネル上面は、ガラス製のフロント基板上に透明電極を貼付し、その上に厚さ20μm程度の透明誘電体層を設け、さらに、厚さ0.5μm程度のMeO膜の保護層を設けている。透明誘電体層はPbOを主成分とし、それにSiO2やB2O3などがまざったものである。

【0016】本願発明者等は、図1に示す反応性スパッタ装置を行い、ガラス基板を180℃程度に加熱して、3nm/s以上の成膜速度で、透明誘電体層上に、MeO膜の成膜のテストを行ったところ、透明誘電体層のPbOから鉛が析出し、透明誘電体層とMeO膜の境界がこげ茶色に着色し、特に波長が450nm以下の短波長領域の光の透過率の減少が著しかった。なお、基板を加熱するには、加熱しないとMeO膜の組織が緻密にならなかったり、酸素と結合しない金属マグネシウムが組織中に残ったりするからである。

【0017】本発明は図1に示すプラズマ電子鏡を有する反応性スパッタ装置を用いてPDP用に酸化マグネシウム膜を高い成膜速度で成膜するのに際し、鉛の析出による透明誘電体層とMeO膜の境界での着色を無くすことができる酸化マグネシウム膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するに、本発明の酸化マグネシウム膜の製造方法は、プラズマ鏡からの電子流を磁場によりシート状に拡げてシートプラズマとし、該シートプラズマを挟んでマグネシウム製のターゲットと誘電体層を成膜した基板とを平行に対向に配置し、ターゲットにスパッタリング電圧を印加してプラズマ中の不活性ガスイオンをターゲットに衝突させてマグネシウム蒸気を発生させ、該マグネシウム蒸気と基板付近に設けたマニホールド管から供給された酸素ガスとを反応させて誘電体層を成膜した基板上に酸化マ

グネシウム膜を形成する酸化マグネシウム膜の製造方法であって、基板温度を常温とし低い成膜速度で誘電体層上にバッファ層を形成する第1工程と、基板を加熱し高い成膜速度でバッファ層上に保護膜層を形成する第2工程とを有している。

【0019】第1工程の成膜速度は0.8~1.6nm/sであり、第2工程の成膜速度は3~7nm/sであるのが好ましい。

【0020】バッファ層の厚さは10~100nmであるのが好ましい。

【0021】第2工程における基板の加熱温度は100~200°Cであるのが好ましい。

【0022】バッファ層を形成する第1工程において、ターゲットはマグネシウム板に代えてチタンまたはアルミニウム板として、バッファ層の成分をTiO₂またはAl₂O₃としてもよい。

【0023】次に本発明の作用を説明する。

【0024】シートプラズマに対しターゲットは負電位になっており、シートプラズマにより発生したアルゴンなどの不活性ガスイオンは正イオンなので、ターゲットに引き寄せられて衝突し、マグネシウム原子を叩き出す。マグネシウム原子はスパッタリングにより活性化しており、酸素もチャンバ内で活性化しているのでマグネシウム原子と酸素が結合して酸化マグネシウム(MgO)となり基板の透明誘電体層上にMgO膜として付着する。

【0025】この際、第1工程のバッファ層の成膜過程では基板の温度を常温とし、成膜速度も低く押さえているので、スパッタリングにより、誘電体層の酸化鉛から鉛が析出して誘電体層とバッファ層との境界面が着色し、450nm以下の短波長領域で光の透過率の減少が起こることはない。

【0026】第2工程のMgO保護膜層の形成工程では基板を加熱し、高い成膜速度で成膜するようにしているが、誘電体層と保護膜との間にバッファ層が介在しているので、誘電体層内の酸化鉛が影響を受けて鉛が析出しがれることはない。

【0027】バッファ層および保護膜層の成膜において、ターゲットの幅とシートプラズマの幅を等しくしておけばアルゴン等の不活性ガスイオンはターゲット全面に一様に降りそそぎ、ターゲット全面から一様にマグネシウム蒸気が発生する。基板の大きさをターゲットの大きさと同じか、少し小さくしておけば、形成されるMgO膜の膜厚は一様であり、その変動は5%以下に押さえることができる。

【0028】また、るつぼを使った電子ビームによるMgO膜の製造方法のように、マグネシウム蒸気を拡げるためのスペースの必要がなく、ターゲットと基板との距離は50~100mm程度でよい。したがって、真空チャンバをコンパクトにすることができます。

【0029】さらに、マグネシウム蒸気の量を増すには、ターゲットを叩く不活性ガスイオンの量を増せばよいので、プラズマ鏡に流す電流を増せばよいし、スパッタリングのため不活性ガスイオンがターゲットを叩く強さを制御するにはターゲットに印加するスパッタリング電圧を大きくすればよい。これらはそれぞれ別個に制御することができるので、マグネットロン型のスパッタ装置のようにマグネットロン電圧のみが制御できるのとは異なり、成膜速度と膜の品質の両方を追求することが可能である。

【0030】

【発明の実施の形態】以下本発明の1実施形態について図面を参照しつつ説明する。

【0031】プラズマ電子鏡を用いた酸化マグネシウム膜の製造方法については、すでに図1ないし図4を用いて説明済みなので重複した説明は省略し、未だ説明していない第1工程と第2工程について説明する。図8はガラス基板上に形成された各層の断面図である。図において40はガラス製のフロント基板、41はPbOを主成分とする透明誘電体層、42はMgOのバッファ層、43はMgOの保護膜層である。透明誘電体層41の厚さは20nm程度、バッファ層42の厚さは10~100nm、保護膜層43の厚さは400~500nm程度である。

【0032】第1工程として透明誘電体層41上にMgOバッファ層42を形成するには、フロント基板40の温度は常温のままでし、成膜速度は0.8~1.6nm/sとして成膜を行う。第2工程としてバッファ膜42上にMgOの保護膜層43を形成するには、フロント基板40の温度を100~200°Cに加熱し、成膜速度は3~7nm/sとして成膜を行う。

【0033】第1工程のバッファ層42の成膜過程では基板40の温度を常温とし、成膜速度も低く押さえているので、スパッタリングにより、透明誘電体層41内の酸化鉛から鉛が析出して誘電体層41とバッファ層42との境界面が着色し、450nm以下の短波長領域での光の透過率の減少が起こることはない。

【0034】第2工程のMgOの保護膜層43の形成工程では基板40を加熱し、高い成膜速度で成膜するようにしているが、誘電体層41と保護膜層43との間にバッファ層42が介在しているので、誘電体層41内の酸化鉛が影響を受けて鉛が析出しがれることはない。

【0035】このように本発明では、膜厚分布の均一性に優れ、成膜速度が大きく、かつ、透明誘電体層からの鉛の析出による着色が起こらない酸化マグネシウム膜の製造方法を達成することができた。

【0036】本発明は以上述べた実施形態に限られてるものではなく、発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更を行うことができる。たとえば、第1工程のバッファ

層は酸化マグネシウム層ではなく、酸化チタン (TiO₂) やアルミナ (Al₂O₃) でもよく、その場合にはターゲットはマグネシウム板に代えてチタン板やアルミニウム板とする。

【0037】

【実施例】図9 (A) は本発明の比較対象としてバッファ層42を形成せず、透明誘電体層41上に直接保護膜層43を形成した場合の波長と透過率の関係を示すグラフである。なお、点線は比較対象としてスライドガラスの透過率を示している。

【0038】図9 (B) は本発明の方法により製造したバッファ層を有する酸化マグネシウム膜の性能を示すものである。なお、バッファ層の厚さは5.0 nmである。また、図9 (A)、(B) に示されたビーム電流、ターゲット電圧、ターゲットと基板間の距離、基板温度などの数値は保護膜層43の成膜条件を示している。

【0039】この図からわかるように透過率は本発明では全般的に向上しているが、特に450 nm以下の短波長領域での改善が著しい。

【0040】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の酸化マグネシウム膜の製造方法はプラズマ電子錠からのプラズマ電子流を磁場によりシートプラズマにし、それによりマグネシウム板をスパッタリングしてマグネシウム蒸気を発生させ、マグネシウム蒸気を酸素と反応させて基板上に酸化マグネシウムの保護膜層を形成させるようにしたので、保護膜層の膜厚の均一性に優れており、基板の大きさが6ロインチ (約1.5 m) のものに対し±2.5%程度の膜厚分布が可能である。さらに保護膜層と透明誘

電体層との間にバッファ層を介在させるようにしたので、成膜速度を大きくしても誘電体層からの鉛の析出による着色がなく、光の高い透過率の達成が可能であるなどの優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化マグネシウム膜の製造方法を実施するための反応性スパッタリング装置の断面図である。

【図2】図1のA-A矢視図である。

【図3】磁場発生装置の斜視図である。

【図4】図3のB-B矢視図である。

【図5】PDPの作動原理を示す断面図である。

【図6】従来の酸化マグネシウム膜の製造のための電子ビームによる真空蒸着装置の断面図である。

【図7】従来のマグネットロン型反応性スパッタ装置の断面図である。

【図8】基板上に形成した各層の断面図である。

【図9】着色改善前後の波長と透過率の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

3 ターゲット

4 基板

11 マニホールド管

20 プラズマ錠

27 シートプラズマ

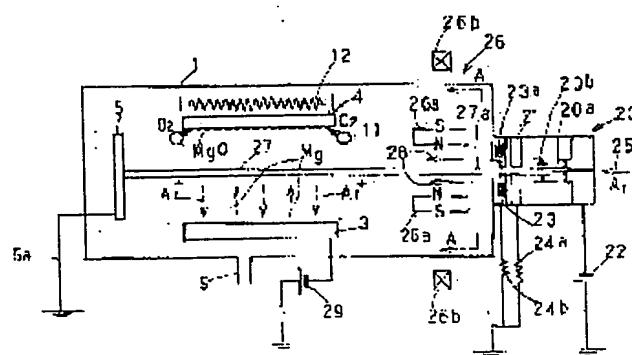
40 ガラス基板

41 透明誘電体層

42 バッファ層

43 保護膜層

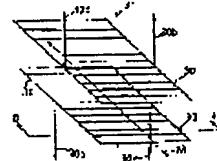
【図1】



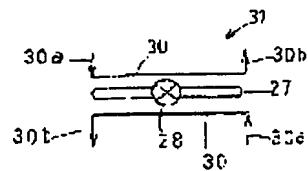
【図2】



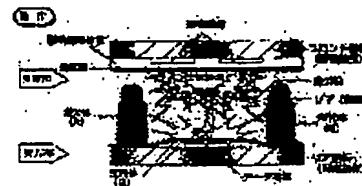
【図3】



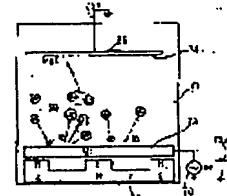
【図4】



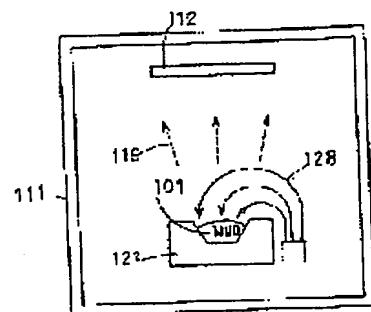
【図5】



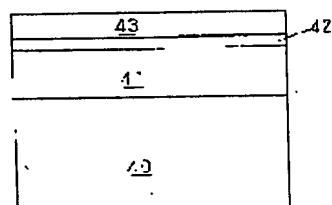
【図7】



【図6】

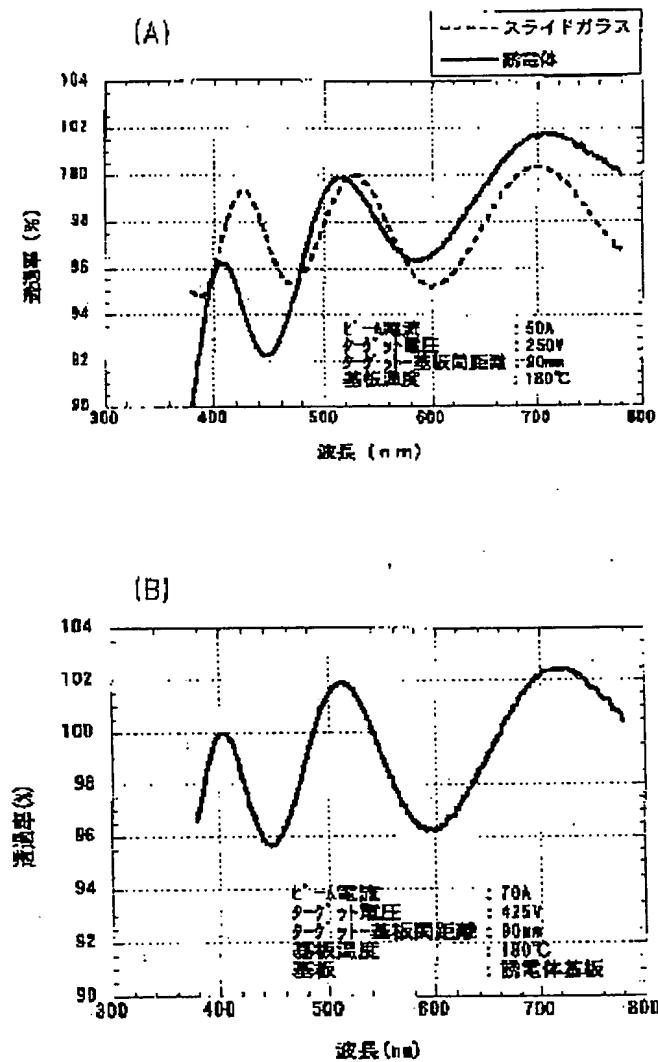


【図8】



BEST AVAILABLE COPY

【図9】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの統き

Fターム(参考) 4K029 BA43 BB02 BC07 BD00 CA04
DB03 DB08 EA01 EA02 EA08
SC027 AA07
SC040 GE02 GE07 GE08 GE09 JA07
KA01 KB19 LA17 MA10 MA23

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.